

САГОРЕВАЊЕ

Процес сагоревања представља сложен физичко-хемијски процес оксидације горива праћен интензивним ослобађањем топлоте. При завршеном процесу сагоревања добијају се продукти који се могу одредити помоћу једноставних хемијских једначина. С обзиром на сложеност процеса сагоревања, процес може да се проучава кроз:

- статистику сагоревања – посматрају се само полазне материје (гориво-састав горива и ваздух) и крајњи продукти (продукти сагоревања), као и количина топлоте, настали током процесу сагоревања
- динамику сагоревања – поред полазних материја и крајњих продуката, третирају се сложени физичко-хемијски процеси који се одвијају током процеса сагоревања.

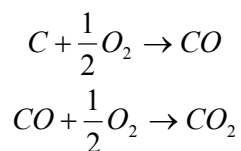
У процесима сагоревања се одвијају хемијске реакције у којима се одаје топлота (егзотермне реакције), али истовремено могу да се одвијају (у мањој мери) и реакције које троше (везују) енергију (ендотермне реакције).

У процесима сагоревања постоји велики број променљивих величина које могу утицати на брзину одвијања процеса. У зависности од система (врста горива, начин сагоревања) који се посматра, могу се разликовати хомогени и хетерогени системи. У хомогеним системима као најважнији променљиви параметри могу се разматрати температура, пририсак, састав гориве смеше. У хетерогеним системима, поред претходно наведени променљивих параметара, узима се у обзир и присуство више фаза (нпр. сагоревање угља).

Реакције сагоревања су процеси у којима атоми реактаната учествују у прегруписавању и ставрању нових продуката. Прегруписавање и образовање нових продуката се врши у правцу постизања стабилнијег енергетског стања. За започињање хемијске реакције потребно је да се молекули реактаната који међусобно реагују нађу у довољно блиском контакту, односно да приликом судара молекули се толико зближе да атоми и атоми једног молекула прелазе и прегруписавају се образујући нови молекул. Учесталост броја судара одређује брзину хемијске реакције.

Део физичке хемије који се односи на законе о хемијским реакцијама у зависности од времена назива се хемијска кинетика. Хемијска кинетика проучава брзину и механизме хемијских процеса, односно омогућава квантификовање хемијских реакција у времену при непромењеној температури.

Примена хемијске кинетике у процесима сагоревања омогућава објашњавање хемијских реакција у којима учествују реактанати (пре свега, гориво и оксидатор), схватање начина настајања продуката, настајање и кидање хемијских веза, одређивање њихових енергија и веза. Познавање хемијске кинетике налази примену приликом моделирања процеса сагоревања, проучавања настанка и начина за смањење емисије токсичних компоненти, пројектовање одговарајућих постројења за сагоревање. Хемијска кинетика се не може у процесима сагоревања проучавати без сагледавања преноса масе и топлоте, јер постоје интерактивна дејства ових процеса. За процесе сагоревања који су условљени са неколико механизма, најспорији механизам има највећи утицај и одређује одвијање процеса, односно одређује брзину сагоревања. Већина хемијских реакција које се одвијају у процесима сагоревања имају сложен механизам, тј. не одвијају се директно по стехиометријским једначинама, већ преко низа међуреакција уз образовање различитих једињења која нису присутна на почетку и крају реакције.



Брзина хемијске реакције

Под брзином хемијске реакције подразумева се промена концентрације супстанције/а која/е реагује/у у јединици времена. Концентрација неке супстанције представља количину те супстанције у јединици запремине:

$$c = \frac{n}{V}$$

Брзином реакције дефинише се број молекула одређене супстанције који реагује у јединици времена и уобичајено је да се своди на јединицу запремине. За одређивање брзине хемијске реакције потребно је познавати промену концентрације бар једне од супстанција које учествују у реакцији (реактант или продукт) са временом, јер се онда промена свих осталих супстанција мења сходно основној стехиометријској једначини.

За хемијску реакцију



брзина хемијске реакције се дефинише на следећи начин:

$$w = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

где су:

w (mol/m³s) – брзина хемијске реакције

k ((m³/mol)^{($\alpha+\beta-1$)/s}) – константа брзине хемијске реакције

c_i (mol/m³) – концентрација i -те компоненте.

Брзина хемијске реакције може да се дефинише и на следећи начин:

$$w = \pm \frac{dc}{dt}$$

где се знак – употребљава за реактанте (концентрација реактаната се током времена смањује), а знак + се употребљава за производе (концентрација производа се током реакције се повећава).

У случају када је познат ред хемијске реакције, брзина хемијске реакције се дефинише изразом:

$$w = k c^n$$

где је:

n - ред хемијске реакције и одређује се експериментално

k ((m³/mol)^{($n-1$)/s}) - константа брзине хемијске реакције.

На брзину хемијске реакције утичу концентрација супстанција које учествују у реакцији, температура и притисак. Константа брзине хемијске реакције зависи од природе хемијске реакције и температуре, а не зависи од притиска и концентрације реагујућих супстанција.

Константа брзине хемијске реакције се дефинише на следећи начин:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{R_0 T}}$$

где је:

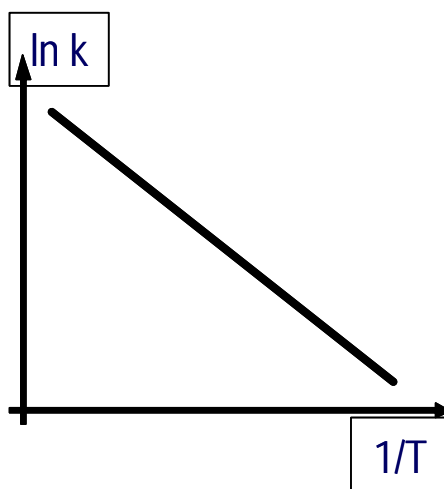
k_0 – предекспоненцијални фактор

E_a – енергија активације

R_0 – универзална гасна константа

T – температура.

Претходна једначина представља Arrhenius-ов закон зависности констате брзине хемијске реакције од температуре. Зависност константе брзине хемијске реакције од температуре приказана је на следећој слици.



Утицај притиска на брзину хемиске реакције одређује се преко реда реакције. За реакцију n-тог реда може се успоставити следећа зависност:

$$\frac{dc}{dt} \approx p^n$$

Међутим, у неким случајевима испитивања су показала да ред реакције није у сагласности са притиском.

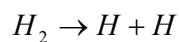
Врсте хемијских реакција

Хемијске реакције могу бити:

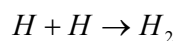
- просте хемијске реакције и
- сложене хемијске реакције
 - наизменичне хемијске реакције
 - паралелне хемијске реакције
 - повратне хемијске реакције
 - ланчане хемијске реакције.

У зависности од броја молекула који учествују у реакцији хемијске реакције се деле на:

- мономолекуларне



- бимолекуларне



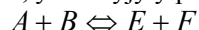
- тримолекуларне,

а према реду реакције на:

- реакције првог реда
- реакције другог реда
- реакције трећег реда
- реакције n-тог реда.

У основи кинетике сложених реакција је принцип независности тока различитих реакција. Уколико се у систему истовремено одвија неколико реакција, свака од њих се подвргава закону о дејству маса и свака се одвија независно једна од друге, при чему је укупна размена у систему једнака суми свих ових независних промена.

Повратне хемијске реакције – одмах по започињању директне хемијске реакције (\rightarrow , учествују у реакцији реагенти А и В) започиње и повратна хемијска реакција (\leftarrow , хемијска реакција која се одвија у супротном смеру од директне, учествују у реакцији производи Е и F):

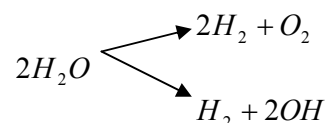


Ефективна брзина повратне реакције дефинише се преко брзина директне и повратне хемијске реакције:

$$\frac{dc}{dt} = w_{\rightarrow} - w_{\leftarrow} = k_{\rightarrow} c_A c_B - k_{\leftarrow} c_E c_F$$

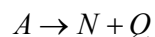
Све гасне реакције су повратне. При нижим температурама многе гасне реакције се одвијају само у једном смеру до краја, па практично постају неповратне. При доста високим температурама реакције практично се одвијају у супротном смеру. О повратности хемијских реакција може се говорити условно, у зависности од услова под којима се реакције одвијају.

Паралелне хемијске реакције - састоје се из неколико истовремених паралелних реакција са истим ползаним компонентама:

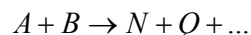


Ове реакције могу бити мономолекуларне и бимолекуларне:

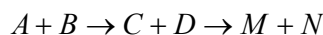
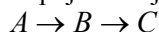
мономолекуларне



бимолекуларне



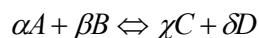
Ступњевите хемијске реакције - реакције које се одвијају кроз прелазне елементарне стадијуме. Ове реакције су значајне за проучавање процеса гасификације и сагоревања. У току одвијања ступњевитих реакција, поједини стадијуми могу да се одвијају различитим брзинама, а укупна брзина је одређена брзином одвијања најспорије хемијске реакције



Ланчане хемијске реакције - велики број хемијских реакција се одвија при чему се образују међупродукти и сукцесивно коначни продукти реакције. За одвијање ланчане хемијске реакције неопходно је присуство активних међупродуката. Као активни међупродукти јављају се слободни атоми и радикали који ступају у реакцију са преосталим молекулима реагента и настављају образовање ланца све до утrophка расположивих молекула реагента. Слободни атоми и радикали могу настати на различите начине. Ланчане хемијске реакције могу бити разгранате и неразгранате.

Хемијска равнотежа

За повратну хемијску реакцију



Наступа стање хемијске равнотеже када се брзина директне (w_1) и повратне (w_2) хемијске реакције изједначе. У стању хемијске равнотеже престаје даља промена концентрација свих материја које учествују у реакцији, али хемијске реакције се и даље одвијају. Када се успостави

хемијска равнотежа, нема промене концентрација у систему, али постоје локалне промене у концентрацији и зато је то стање динамичке равнотеже.

Константу хемијске равнотеже дефинише однос производа концентрација производа реакције и производа реактаната реакције у равнотежном стању и добија се из једнакости брзина хемијских реакција:

$$K = \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta} = \frac{k_1}{k_2}$$

где су:

- $K ((\text{mol}/\text{m}^3)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)})$ – константа хемијске равнотеже
- k_1, k_2 – константе брзине директне и повратне хемијске реакције.

Константа хемијске равнотеже зависи од природе хемијске реакције и температуре, а не зависи од притиска.

Стање хемијске равнотеже зависи од концентрације материја које реагују, температуре и притиска. При промени бар једне од наведених величина, равнотежа се ремети и концентрације свих материја почињу да се мењају. Концентрације се мењају све док однос производа концентрација производа (продуката) хемијске реакције и производа концентрација реактаната не буде једнак константи равнотеже за ту хемијску реакцију на тој температури и тада се поново успоставља равнотежа. Правац померања хемијске равнотеже одређен је Le Chatelier-овим принципом: “Ако се промени један од услова при којима се систем налази у равнотежи (концентрација, притисак, температура) онда се равнотежа помера у смеру оне реакције која тежи да успостави претходне услове тј. претходну вредност концентрације или температуре или притиска”.

У случају када је $K \gg 1$, концентрација продуката је много већа од концентрације реактаната, што значи да преовлађује директна хемијска реакција. У супротном случају, када је $K \ll 1$, концентрација реактанта је много већа од концентрације продуката, што значи да преовлађује повратна хемијска реакција.

Константа хемијске равнотеже може бити дефинисана на три начина: преко концентрације

$$K_c = \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta}$$

преко парцијалних притисака

$$K_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}$$

преко моларних удела

$$K_r = \frac{r_C^\gamma r_D^\delta}{r_A^\alpha r_B^\beta}$$

Могуће је успоставити везе између константи хемијске равнотеже изражених преко различитих величина:

$$K_c = \left(\frac{1}{R_o T} \right)^{\Delta n} K_p$$

$$K_c = \left(\frac{p}{R_o T} \right)^{\Delta n} K_r$$

$$K_p = (p)^{\Delta n} K_r$$

где су:

p – укупни притисак

T – температура

R_o – универзална гасна константа

Δn – промена броја молова при хемијској реакцији ($\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$)

Физичке и физичко-хемијске појаве у процесу сагоревања

Адсорпција

Адсорпција је хетерогени процес при коме површина чврсте или течне фазе (адсорбент или сорбент) прихвата атоме, јоне или молекуле из раствора или гаса (адсорбата) који је окружују. Уколико адсорбат продире у унутрашњост адсорбента појава се назива абсорпција.

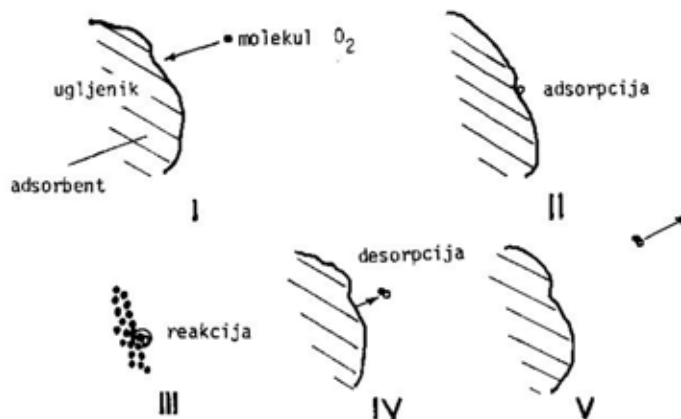


Механизми везивања при адсорпцији могу бити:

физички – механизам везивања се успоставља Ван дер Валсовим међумолекуларним силама и ослобађа се количина топлоте која је реда величине топлоте промене фазе адсорбата
хемијски - молекули обе материје међусобно реагују дајући хемијска једињења, при чему се ослобађа знатно већа количина топлоте. Хемијска адсорпција је релативно спора, јер је енергија активације сразмерно висока.

У процесу сагоревања, адсорпција се објашњава на примеру реакције између угљеника (из коксног остатка при сагоревању угља) и кисеоника (из ваздуха). Процес адсорпције се састоји из неколико фаза и то:

- I фаза – молекули адсорбата се крећу ка површини адсорбента
- II фаза – молекули адсорбата бивају адсорбовани на површини
- III фаза – адсорбовани молекули реагују и образују адсорбоване продукте
- IV фаза – молекули продуката напуштају површину (десорпција)
- V фаза – молекули продуката одлазе у околину.



У процесу адсорпције дефинише се маса адсорбованог гаса на површини честице

$$m = gA\theta = \frac{gAkp}{1 + kp}$$

где је:

g – маса адсорбованог гаса по јединици површине

A – површина честице

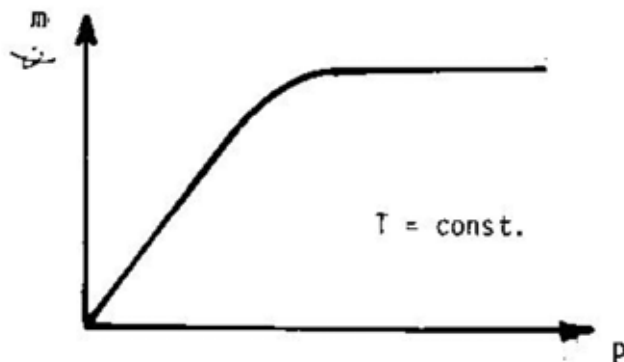
θ – релативна површина честице прекривена молекулима адсорбованог гаса

k - константа

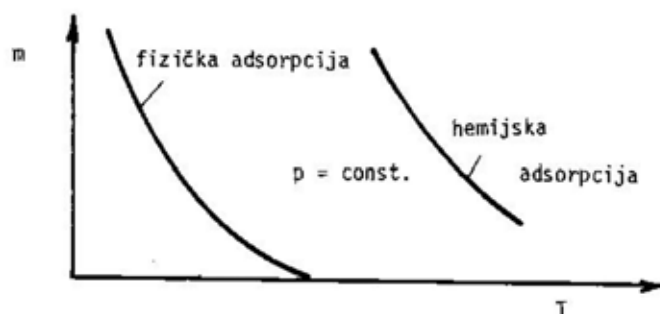
p – притисак.

Претходни образац представља изотерму адсорпције Langmuir-а, при чему се разликују две карактеристичне области и то:

- $kp \ll 1$ ($m = gAkp$, $\theta = kp$) - количина адсорбованог гаса је пропорционална притиску
- $kp \gg 1$ ($m = gA$, $\theta = 1$) - адсорпција је достигла максималну вредност и молекули гаса су потпуно прекрили површину честице.



При изобарској адсорпцији могуће је дефинисати механизме по којима се процес адсорпције одвија, односно могуће је дефинисати подручје физичке и хемијске адсорпције.

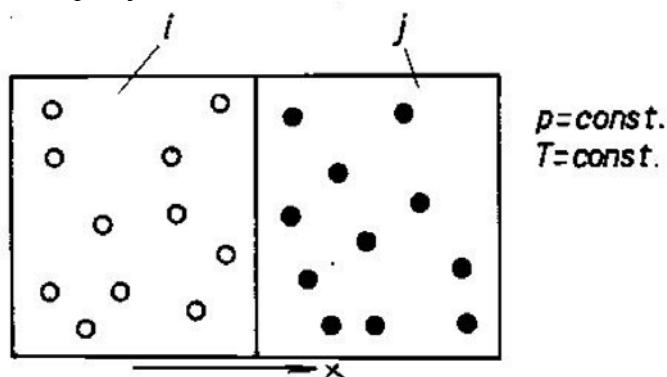


Дифузија

Молекули било које материје, без обзира на агрегатно стање, налазе се у сталном кретању и могу да продру између молекула других материја – молекуларна дифузија. Молекули се увек крећу са места веће концентрације на место мање концентрације.

Појава дифузије може се објаснити посматрањем једног суда подељеног преградом на средини. Са једне стране у суду се налази гас i , а са друге стране налази се гас j . Гасови се налазе на истом притиску и температури, па је број молекула по јединици запремине у обе половине једнак. Када се преграда уклони молекули оба гаса почињу да се крећу, тако што молекули

гаса i продиру међу молекуле гаса j и обрнуто. Молекули се крећу са места веће концентрације према месту мање концентрације.



Кретање молекула гаса i и њихово продирање међу молекуле гаса j , односно дифузија молекула гаса i међу молекуле гаса j се описује законитошћу емпиријског карактера, која је позната као Фиков закон

$$G_{M_i} = -D_{ij} \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$G_i = -\frac{\partial \rho_i}{\partial x}$$

где је:

D_{ij} - коефицијент дифузије материје i у мешавини са материјом j , негативан предзнак означава да је дифузија усмерена супротно позитивном градијенту концентрације материје.

За двокомпонентне системе (системе у којима су само материје i и j) важе следеће законитости:

$$D_{ij} = D_{ji}$$

$$p = p_i + p_j = \text{const.}$$

$$c = c_i + c_j = \text{const.}$$

$$G_{M_i} = -G_{M_j}$$

Коефицијент дифузије зависи од притиска и температуре:

$$D = \frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \left(\frac{T}{273} \right)^a D_o$$

где је:

D_o – коефицијент дифузије при нормалним условима

a – коефицијент, у опсегу од 1,8 до 2,3, зависно од врсте гаса.

За вишекомпонентне системе, коефицијент дифузије се рачуна према следећем обрасцу:

$$D_{i, \text{smesa}} = \frac{1 - r_i}{\frac{r_j}{D_{ij}} + \frac{r_k}{D_{ik}} + \frac{r_l}{D_{il}} + \dots}$$

Закони у процесу сагоревања

У процесу сагоревања одвијају се појаве као што су пренос масе, топлоте и количине кретања. Закони којима се ове појаве описују имају законитостима истог облика:

$$G_{M_i} = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Фиков закон}$$

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} = -a \frac{d\rho c_p T}{dx} \quad \text{Фуријеов закон}$$

$$\tau = -\nu \frac{d(\rho u)}{dx} \quad \text{Њутнов закон}$$

Анализом претходних појава може се уочити да наведене појаве описују законитости истог облика, па су аналогне. За гасове аналогија није само формална, јер је механизам преноса исти. Коефицијент преноса масе D , коефицијент температурске проводности a и коефицијент кинематске вискозности ν имају исте димензије, односно јединице m^2/s .

$$D = a = \nu$$

У вези са претходном анализом, могуће је увести бездимензионе бројеве:

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} \quad \text{Прантлов број (однос преноса количине кретања и топлоте)}$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad \text{Шмитов број (однос преноса количине кретања и масе)}$$

$$\text{Le} = \frac{a}{D} = \frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \quad \text{Луисов број (однос преноса топлоте и масе)}$$

Код реалних гасних смеша Pr , Sc и Le број су нешто мањи од 1, а у реалним системима су једнаки 1.

Дифузионо и кинетичко сагоревање

Хемијске реакције и процес сагоревања одвијају се само у одређеним условима - молекули реактаната треба да дођу у непосредни контакт, молекули реактаната треба да поседују довољну енергију судара да би започели процес реакције и међусобни судар молекула треба да се деси само у оквиру неких њихових осетљивих тачака.

Процес сагоревања се састоји од више фаза и брзину сагоревања одређује најспорија фаза. У зависности од фазе (процеса) која се одвија као најспорија фаза, разликују се:

дифузионо сагоревање - брзине којом се молекули доводе у контакт (процес дифузије) је мања од брзине хемијских реакција, што значи да процес дифузије представља најспорију фазу кинетичко сагоревање - брзина хемијских реакција је мања у односу на брзину којом се доводе молекули у контакт (процес дифузије), тако да је тада критична фаза управо хемијска реакција, тј. кинетика процеса.

На основу претходне анализе, уведен је још један бездимензиони број – Дамкелеров број који представља однос карактеристичних времена процеса дифузије и кинетике хемијских реакција

$$\text{Da} = \frac{t_{\text{dif}}}{t_{\text{kin}}}$$

С обзиром на начин дефинисања Дамкелеровог броја, могуће је разликовати два карактеристична случаја:

$\text{Da} \ll 1$ – кинетичко сагоревање

$\text{Da} \gg 1$ – дифузионо сагоревање.